

PAT-NO: JP363270397A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63270397 A
TITLE: HIGHLY ORIENTED LITHIUM NIOBATE THIN
FILM AND PRODUCTION THEREOF
PUBN-DATE: November 8, 1988

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
HIRANO, SHINICHI
TABUCHI, JUNJI

ASSIGNEE-INFORMATION:	
NAME	COUNTRY
HIRANO SHINICHI	N/A
NEC CORP	N/A

APPL-NO: JP62102422

APPL-DATE: April 24, 1987

INT-CL (IPC): C30B029/30, C23C018/12 , C30B001/02

US-CL-CURRENT: 427/380

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable production of the titled homogeneous thin film having a desired thickness, by applying a precursor solution of LiNbO_3 obtained by partially hydrolyzing a complex alkoxide of Li with Nb onto a substrate and firing the resultant film.

CONSTITUTION: Ethoxylithium and pentaethoxyniobium are mixed, dissolved in ethanol so as to provide 1:1 molar ratio of Li:Nb and

refluxed to prepare a complex alkoxide. Decarbonated water diluted with ethanol is then dripped thereinto. The complex alkoxide is hydrolyzed and ethanol is evaporated to afford a concentrated solution of a precursor of lithium niobate LiNbO_3 . Steps for applying the precursor solution onto a sapphire single crystal substrate and firing the formed film while heating at $\geq 400^\circ\text{C}$ are repeated once or more to form oriented lithium niobate having the composition formula of LiNbO_3 in one layer or laminated into a multilayer film on the above-mentioned substrate.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-270397

⑤ Int. Cl.⁴C 30 B 29/30
C 23 C 18/12
C 30 B 1/02

識別記号

庁内整理番号

8518-4G
7128-4K
8518-4G

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月8日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高配向ニオブ酸リチウム薄膜およびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-102422

⑯ 出 願 昭62(1987)4月24日

⑰ 発 明 者 平 野 真 一 愛知県名古屋市東区矢田町2丁目66番 名古屋大学矢田町
宿舎123号室

⑱ 発 明 者 田 淵 順 次 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出 願 人 平 野 真 一 愛知県名古屋市東区矢田町2丁目66番地 名古屋大学矢田
町宿舎123号室

⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

発明の名称

高配向ニオブ酸リチウム薄膜
およびその製造方法

特許請求の範囲

1. 組成式が LiNbO_3 であるところの配向したニオブ酸リチウムをサファイア単結晶基板上に単層または多層に積層せしめてなることを特徴とする高配向ニオブ酸リチウム薄膜。
2. エトキシリチウムとペンタエトキシニオブのモル比が1:1となるように混合、溶解し、還流を行い、複合アルコキシドを作成し、この複合アルコキシドを部分加水分解し、 LiNbO_3 の前駆体を作成し、得られた LiNbO_3 の前駆体を濃縮し、該前駆体溶液をサファイア単結晶基板上に塗布して400℃以上の温度で加熱焼成する工程を少なくとも1回以上繰り返し、当該基板上にニオブ酸リチウム薄膜を多層に積層せしめることを特徴とす

る高配向ニオブ酸リチウム薄膜の製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高純度で組成が化学量論比に制御された低温で焼成できる、特に厚さが数100Åないし数 μm の配向したニオブ酸リチウム薄膜およびその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

ニオブ酸リチウムは圧電性、熱電性をもつためその単結晶はSAWデバイス、赤外線センサーとして応用されている。ニオブ酸リチウムは化学量論組成付近に固溶領域をもち、調和熔融液組成は化学量論組成と異なるため、組成を制御した化学量論組成の均質なニオブ酸リチウム単結晶の育成は困難であった。また、単結晶製造の際には、1000℃以上の高温が必要であるためその製造装置は大型なものとなっていた。そのためニオブ酸リチウムのち密で、不純物を含まない結晶性の高い焼結体の薄膜を作成し、焼結の際に分極する等の方法によって単結晶の代わりにSAWデバイスや

赤外線センサーとして用いる試みがなされてきた。

その方法の一つとして、粉粒体状のニオブ酸リチウムを均一に分散させた溶液を基板上に塗布し焼結する方法があるが、ち密でクラックやピンホールのない膜を作成することは困難であり、焦電体、圧電体として望ましい厚さ数 μm 以下の薄膜を製造することは、極めて困難であった。焼結を行うには 1000°C 以上の高温が必要なため基板の材料も限られ、製造装置も大型なものとなっていた。この他、ニオブ酸リチウム膜の製造方法として、スパッタリング法、真空蒸着法、気相反応法等が検討されているが、これらの方法においてはち密なものは得がたく、化学量論比の制御が極めて困難であることにより優れたニオブ酸リチウム薄膜は得られていない。

ニオブ酸リチウム薄膜の製造方法は学会などで公表されている例はあるが、配向させたニオブ酸リチウム薄膜を得る方法についてはまだ提案されていない。

題点を解決したニオブ酸リチウム薄膜とその製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は配向された組成式が LiNbO_3 であるところのち密で結晶性の高いニオブ酸リチウム薄膜およびその製造方法である。本発明においてその製造方法はエトキシリチウムとペンタエトキシニオブのモル比が1:1となるように混合、溶解し、還流を行い、複合アルコキシドを作成し、この複合アルコキシドを部分加水分解し、 LiNbO_3 の前駆体を作成し、得られた LiNbO_3 の前駆体を濃縮し、該前駆体溶液をサファイア単結晶基板上に塗布して 400°C 以上の温度で加熱焼成する工程を少なくとも1回以上繰り返し、当該基板上にニオブ酸リチウム薄膜を多層に積層せしめることを特徴とするニオブ酸リチウム薄膜の製造方法である。

さらに詳しく述べると次のとおりである。出発原料としてリチウムのアルコキシドとニオブのアルコキシドを用いこれらのモル比が1:1となるように脱水、精製したアルコールに混合、溶解し

(発明が解決しようとする問題点)

従来の粉末塗布の後焼結する方法、スパッタリング法ではいずれの方法においてもち密で不純物や第二相がなく化学量論比に組成を制御された結晶性の高いニオブ酸リチウム膜を製造することは不可能であった。また、焦電体、圧電体として必要な数 100\AA 以上の膜厚を得るためには、スパッタリング法では膜の成長速度が遅くスパッタリングの時間がかかり過ぎ、逆に粉末塗布の後焼結する方法では圧電体、焦電体として望ましい数 μm 以下の膜厚を得ることは困難であった。

また、ニオブ酸リチウム膜の製造には 1000°C 以上の高温を発生することのできる電気炉が必要であり、また基板の材質も限られたものしか使用できないといった問題点があった。

さらに、いずれの方法によっても配向した結晶性の薄膜を得ることは不可能であった。

本発明の目的は、配向させる問題、膜のち密さの問題、純度の問題、組成を制御する問題、膜厚の問題、熱処理に高温が必要とされるといった問

題点を解決したニオブ酸リチウム薄膜とその製造方法を提供することにある。た。アルコールは常温で液体であれば良く、好ましくはエタノールを用いる。この溶液を22時間以上攪はん、還流しながら反応させることによって複合アルコキシドを生成させる。これらの操作は金属アルコキシドが空気中の水分で容易に加水分解するため、乾燥した窒素雰囲気中で行った。このように調製された溶液に複合金属アルコキシドが加水分解するのに必要なモル数以上の水を脱炭酸水の形で、好ましくは溶媒のアルコールにて希釈した形で滴下する。この後、攪はん、還流を続け反応を完結させ、 LiNbO_3 の前駆体を得られる。得られた LiNbO_3 の前駆体を濃縮しこの溶液に単結晶基板を浸漬し、一定速度で引き上げることにより基板表面にコーティング膜を形成した。数分間乾燥させた後、酸素と水蒸気の混合気流中で、ついで乾燥酸素気流中で加熱処理することによって配向したニオブ酸リチウム単相の薄膜を得ることができる。この後、浸漬、引き上げ、乾燥、加熱処理の工程を数回繰り返すことにより、所望の厚さの配向したニオブ酸リチウム薄膜を得ることが

できる。

(作用)

本発明で出発原料として用いているリチウムとニオブのアルコキシドは蒸留等の方法によって精製することが可能なため高純度なセラミックス薄膜の原料を提供することができる。また、不純物を含まないため正確に金属元素のモル数が等しくなるように秤量することができる。このため、最終的な生成物であるニオブ酸リチウムのニオブとリチウムのモル比を正確に1:1に制御することができる。

さらに、本発明によれば最終的にニオブ酸リチウムを得るのに必要な熱処理の温度を従来の方法のような1000℃以上の高温から1000℃未満、さらには300℃程度の低温にすることが出来るため、簡便な加熱装置とガラス等の容器中でニオブ酸リチウム薄膜を製造することができる。さらには、本発明によって得られるニオブ酸リチウム薄膜はその組成を均一にすることができるため、不純物としての第二相の生成を抑制できるだけでなく、

還流の時間により複合アルコキシドの溶液中での配位状態が変化していた。この溶液中の複合アルコキシドの配位状態がその後のニオブ酸リチウム作成のための熱処理の容易さを決定する。

ニオブ酸リチウム前駆体の調製:

得られた複合アルコキシドにエタノールに希釈した脱炭酸水を滴下して加水分解を行った。さらに、攪はん、還流を24時間続け反応を完結させた。この後、エタノールを蒸発させ、ニオブ酸リチウムの前駆体濃度が0.2mol/lと0.6mol/lである2種類の溶液を作成した。

ニオブ酸リチウム前駆体の基板への塗布および加熱処理:

得られたニオブ酸リチウムの前駆体濃度が0.2mol/lの濃縮溶液に α -Al₂O₃(0001)基板を浸漬し一定の速度で引き上げ塗布を行い、乾燥させた。この後得られたニオブ酸リチウムの前駆体のコーティング膜を250℃で酸素と水蒸気の混合雰囲気中にて1時間半、ついで乾燥酸素中で1時間保持し加熱処理した。この後、ニオブ酸リチウム

原料溶液中でニオブとリチウムの各原子が均一に混合しているため結晶化しやすく結晶化度の高いニオブ酸リチウム薄膜が得られる。また、配向されているため、現在応用面で興味のある焦電性、圧電性が単結晶に近い優れたものとなる。

(実施例)

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は下記実施例により何等限定されるものではない。

ニオブ及びリチウムの複合アルコキシド溶液の

調製: エトキシリチウム: LiOC₂H₅ とペンタエトキシニオブ: Nb(OC₂H₅)₅とをLi: Nbの比が1:1となる如くそれぞれ秤取し、脱水、精製したエタノール中に混合、溶解した。この溶液を24時間攪はん、還流した。これらの操作は、エトキシリチウムとペンタエトキシニオブが空気中の水分により容易に加水分解されるため、乾燥した窒素雰囲気中で行った。得られた生成物は、¹H-NMR及びIRのスペクトル変化から複合アルコキシドであることが分かった。

の前駆体濃度が0.6mol/lの濃縮溶液に浸漬し一定の速度で引き上げ塗布を行い、乾燥させた。ついで、350℃、400℃、500℃の3種類の温度条件下で酸素と水蒸気の混合雰囲気中にて1時間半、ついで乾燥酸素中で1時間保持し加熱処理した。この浸漬、引き上げ、乾燥、加熱処理(350℃、400℃、500℃)の工程を繰り返して、高密度C軸配向した結晶性のLiNbO₃薄膜を合成することができた。これら得られた薄膜を粉末X線回折法により調べた結果、350℃加熱処理では結晶化は見られなかったものの、400℃加熱処理で(006)配向結晶化が見られ、500℃加熱処理ではほぼ完全に近い配向膜となっていることが確認された。

第1図は実施例にて加熱処理温度を変えて最終的に得られた薄膜のX線回折図を示したものである。第1図の図中において○印をつけたものはLiNbO₃薄膜の(006)回折線のピークを、△印をつけたものは基板の α -Al₂O₃(006)回折線のピークをそれぞれ示すものである。

(発明の効果)

このように、本方法によれば配向した結晶性の高いニオブ酸リチウム薄膜を従来の方法に比べて極めて低温にて製造することができる。

この発明はこのようにち密な配向した結晶性のニオブ酸リチウム薄膜の低温焼成を可能にしたものでありニオブ酸リチウムを用いた圧電素子、焦電素子等の種々の応用にその活用が期待されるものである。

図面の簡単な説明

第1図は実施例において最終的に得られた LiNbO_3 薄膜のX線回折図である。

代理人 弁理士 内 原 晋

